



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Mikio OKADA

Appln. No.: 09/899,208

Group Art Unit: 1745

Confirmation No.: 3580

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: July 06, 2001

For: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND PROCESS FOR
THE PREPARATION THEREOF

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which a claim to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-205502
Japan 2000-373857

Date: October 1, 2001

RECEIVED

OCT 4 2001

TC 1700

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-373857

出 願 人

Applicant(s):

日本電池株式会社

RECEIVED

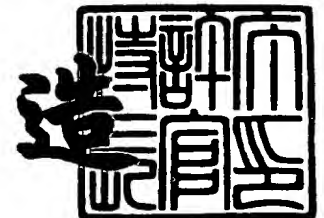
OCT 4 2001

TC 1700

2001年 7月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3064485

【書類名】 特許願

【整理番号】 11290

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日
本電池株式会社内

【氏名】 岡田 幹雄

【特許出願人】

【識別番号】 000004282

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

【氏名又は名称】 日本電池株式会社

【代表者】 田中 千秋

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 046798

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池および非水電解質電池の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質として金属リチウムを用いる非水電解質電池であって、電池組立て時に、酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.5よりも大きく1以下であるニッケル酸リチウム、または酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.25よりも大きく0.5以下であるリチウムマンガンスピネルのうち少なくとも一つを含む正極と、前記正極と対向する部位に金属リチウムが存在しない負極を備えたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 有孔性高分子電解質を備えることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 負極活物質として金属リチウムを用いる非水電解質電池の製造法であって、酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.5よりも大きく1以下であるニッケル酸リチウム、または酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.25よりも大きく0.5以下であるリチウムマンガンスピネルのうち少なくとも一つを含む正極と、前記正極と対向する部位に金属リチウムが存在しない負極とを、短絡防止膜を介在させて重ねて組み立てることを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質電池および非水電解質電池の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

高いエネルギー密度が可能となる二次電池として、金属リチウム負極を用いた3V以上の高電圧系電池が広く研究されている。この電池においては、金属リチウム負極によって還元分解されない電解液を用いる必要があり、非水電解液が用いられている。適当な非水溶媒を選択することによって、電解液と金属リチウム

との反応によって形成された被膜が、それ以上の両者の反応進行を抑制する保護膜として機能することが報告されている。

【0003】

負極に金属リチウムを使用する二次電池は、金属リチウムのデンドライト析出によって短絡が発生しやすく、放電時にデンドライトが負極から切り離されて放電不能となるため十分な充放電効率が得られず寿命が短いという欠点があり、また、金属リチウムの反応性が高いために、安全性を確保することが困難である。

【0004】

そのために、金属リチウムのかわりにグラファイトやカーボンを使用し、正極にコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムを使用する、いわゆるリチウムイオン電池が考案され、高エネルギー密度電池として用いられてきている。

【0005】

このリチウムイオン電池においては、初回充電時に炭素負極での被膜形成に充電電気量の一部が消費されるため、負極がいわゆる不可逆容量を有する。そのため、放電可能な容量が低下するという問題があった。

【0006】

この問題を解決するため、リチウムイオン電池用正極活物質として通常よく用いられている LiNiO_2 や LiMn_2O_4 に、さらに過剰のリチウムを加えた $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$ ($0 < x \leq 1$) または $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < y \leq 1$) などを用いることによって、負極の不可逆容量分を埋め合わせて電池を高容量化することが提案されている（特開平9-306475、10-149828、10-208730、WO9724773A1、J. Electrochem. Soc., Vol. 145, 1998, p1131）。

【0007】

以上述べたように、負極に炭素材量を用いるリチウムイオン電池が用いられてきているが、最近、用途の拡大にともない、さらに高性能・高エネルギー密度・高安全性の電池が求められてきている。

【0008】

特に、負極に金属リチウムを使用すると高エネルギー密度電池となるが、充放

電の繰り返しによって負極の金属リチウムが微粉化して集電不能となり、放電されなくなる。そのため、充放電サイクルの進行にともなって充放電可能な容量が低下する。この問題を解決するために、正極容量に対して負極の金属リチウム量を過剰とすることがおこなわれてきた。したがって、電池組立時に、正極活物質がリチウムを備えた放電状態であるか、リチウムを備えない充電状態であるかに関係なく、負極が金属リチウムを備える状態で電池を組み立てる必要があった。

【0009】

しかしこの場合、金属リチウムを粉末状で作製した後に負極に保持させる技術が確立していないため、シート状の金属リチウムを集電体に貼り付けることとなり、金属リチウムの表面積を大きくできず、高率充放電特性に劣るという問題点があった。この場合、充放電を繰り返すことによって、負極上の金属リチウムを粒子状とすることができるが、このような作業には非常に時間がかかるため、量産に適さないという問題点があった。

【0010】

また、金属リチウムは酸素雰囲気中で酸化被膜を形成し、またアルゴンガスなどの不活性気体中においてもわずかな不純物と反応して被膜を形成する。この気体中で生成する被膜はイオン伝導度が小さく厚さが不均一で厚くなりやすいため、充放電時に被膜の薄い部分に電流が集中して、デンドライト状の析出および集電不能なリチウムの微粉粒子の生成を引き起こし易くなる。結果として、負極の充放電効率が高く、サイクル寿命性能に優れた金属リチウム二次電池を製造することは困難であった。

【0011】

また、金属リチウムと比較して酸化被膜は電子伝導性および密着性が劣るため、酸化被膜が形成した金属リチウムを負極集電体に圧着しても十分な電氣的導通が得られず、電池の内部抵抗が高くなるという問題点があった。

【0012】

また、炭素粉末、アルミニウム粉末などのリチウムを可逆的に吸蔵および放出する物質を負極材料として用いたリチウム電池においても、その可逆容量を超える容量を充放電することによって負極に金属リチウムを析出および溶解させるこ

とができる。

【0013】

この場合、金属リチウムの体積当たりの容量が非常に大きいため、リチウムを吸蔵および放出する物質のみを充放電に用いた場合よりも高エネルギー密度の電池とすることができる。この場合においては、通常、負極のリチウムを吸蔵および放出する物質よりも容量の多い放電状態の正極を用いて電池を組み立てることによって、充電時に負極に金属リチウムが析出されるように設計されてきた。

【0014】

したがって、電池組立時の負極容量を正極容量に対して過剰とすることができず、充放電の繰り返しによる負極金属リチウムの劣化によって、電池容量が大きく低下することが問題となっていた。

【0015】

また、リチウムを可逆的に吸蔵および放出する物質と金属リチウムの溶解および析出を併用した負極を用いる場合においても、負極が金属リチウムを備える状態で電池を組み立てた場合には、金属リチウム上に厚くて厚さの不均一な酸化被膜が存在するため、充電時にデンドライトが形成されて十分な負極の充放電効率を得られず、電池のサイクル寿命性能が劣るという問題があった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点に鑑みなされたものであり、負極反応に金属リチウムの析出および溶解を使用した高エネルギー密度電池を提供するものであって、充放電サイクルに伴う電池の容量低下を抑制するために、リチウム負極容量を正極容量に対して過剰となるように電池を製造した場合においても、初回充電後直ちに高率充放電が可能となり、負極金属リチウム上への厚さが不均一で厚い被膜の形成を抑制し、かつ負極金属リチウムと負極集電体との間の電気抵抗を低く抑えることによって電池の内部抵抗上昇を防止した、負極の充放電効率が高くサイクル寿命性能に優れる電池を提供するものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

請求項1の発明は、負極活物質として金属リチウムを用いる非水電解質電池であって、電池組立て時に、酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.5よりも大きく1以下であるニッケル酸リチウム、または酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.25よりも大きく0.5以下であるリチウムマンガンスピネルのうち少なくとも一つを含む正極と、前記正極と対向する部位に金属リチウムが存在しない負極をを備えたことを特徴とする。

【0018】

請求項1の発明によれば、負極の充放電効率が高く、しかもサイクル寿命性能に優れた非水電解質電池が得られる。

【0019】

請求項2の発明は、上記非水電解質電池において、有孔性高分子電解質を備えることを特徴とする。

【0020】

請求項2の発明によれば、負極へのデンドライトの析出を抑制することができる。

【0021】

請求項3の発明は、上記非水電解質電池の製造方法に関するもので、負極活物質として金属リチウムを用いる非水電解質電池の製造法であって、酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.5よりも大きく1以下であるニッケル酸リチウム、または酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.25よりも大きく0.5以下であるリチウムマンガンスピネルのうち少なくとも一つを備えた正極と、前記正極と対向する部位に金属リチウムが存在しない負極とを、短絡防止膜を介在させて重ねて組み立てることを特徴とする。

【0022】

請求項3の発明によれば、負極の充放電効率が高く、しかもサイクル寿命性能に優れた非水電解質電池を製造することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】

リチウムイオン電池の正極活物質としては、一般式 Li_xNiO_2 で表わされる

ニッケル酸リチウム、あるいは一般式 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表わされるリチウムマンガンスピネルがよく使用されている。

【0024】

Li_xNiO_2 ($0 \leq x \leq 2$) および $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 2$) で表される正極活物質を放電すると、 x および y の値が 1 の前後でその電位が大きく変化し、2 段のプラトーを有する放電曲線を示すことが報告されている (Solid State Ionics 44 (1990) 87)。

【0025】

これらの正極活物質は 2 電子反応であるため、非常に大きな理論容量が得られるが、2 段プラトーの両方を使用すると十分な充放電サイクル寿命性能が得られない、低電位側のプラトーで十分な高率充放電性能が得られない、低電位側のプラトーが低電位であるが故にこの領域を使用しても電池のエネルギー密度が向上しない、などの理由から、リチウムイオン電池においては $0 \leq x \leq 1$ および $0 \leq y \leq 1$ の高電位側のプラトー領域のみが主に使用されている。

【0026】

ただし、一般式 Li_xNiO_2 で表わされるニッケル酸リチウムにおいては、ニッケルと酸素の原子数比が必ずしも 1 : 2 ではなく、この比からずれたニッケル酸リチウムもリチウムイオン電池の正極活物質として使用できる。また、一般式 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表わされるリチウムマンガンスピネルにおいては、マンガンと酸素の原子数比が必ずしも 1 : 2 ではなく、この比からずれたリチウムマンガンスピネルもリチウムイオン電池の正極活物質として使用できる。

【0027】

そこで、本発明においては、ニッケル酸リチウムやリチウムマンガンスピネルにおける各原子数の比を、酸素原子数に対するリチウム原子数の比として表わすことにする。

【0028】

一般式 Li_xNiO_2 で表わされるニッケル酸リチウム中の酸素原子数に対するリチウム原子数の比を 0.5 よりも大きくした場合には、 Li_xNiO_2 の x の値が 1 より大きくなり、 $1 \leq x \leq 2$ となる。この正極活物質を、金属リチウムが存

在しない負極と対向させて $0 \leq x < 1$ となるまで充電した後、正極電位が低電位側のプラトーに移行しない範囲（つまり $0 \leq x \leq 1$ の範囲内）で充放電をおこなうと、負極に充放電容量相当分に対して過剰の金属リチウムを析出させることができる。

【0029】

つまり、本発明においては、通常 LiNiO_2 として合成され、高電位側のプラトー領域のみににおいて使用される正極活物質を、さらにリチウムが過剰な Li_xNiO_2 ($1 < x \leq 2$) に置き換えることによって、その過剰分のリチウムを、電池組立て後の初回充電時に負極上にリザーブとして析出させることを可能とするものである。

【0030】

同様に、一般式 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ で表わされるリチウムマンガンスピネル中の酸素数に対するリチウム数の比を 0.25 よりも大きくした場合には、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ の y の値が 1 より大きくなり、 $1 \leq x \leq 2$ となる。この正極活物質を、金属リチウムが存在しない負極と対向させて、 $0 \leq y < 1$ となるまで充電した後、正極電位が低電位側のプラトーに移行しない範囲（つまり $0 \leq y \leq 1$ の範囲内）で充放電をおこなうと、負極に充放電容量相当分に対して過剰の金属リチウムを析出させることができる。

【0031】

つまり、本発明においては、通常 LiMn_2O_4 として合成され、高電位側のプラトー領域のみににおいて使用される正極活物質を、さらにリチウムが過剰な $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($1 < x \leq 2$) に置き換えることによって、その過剰分のリチウムを、電池組立て後の初回充電時に負極上にリザーブとして析出させることを可能とするものである。

【0032】

このように、本発明の請求項 1 記載の電池は、電池組立て時に、正極と対向する部位に金属リチウムが存在しない負極を使用し、負極の金属リチウム容量を正極容量に対して過剰とすることを可能とする。

【0033】

なお、本発明において、「正極と対向する部位に金属リチウムが存在しない負極」とは、集電体のみで金属リチウムが存在しない負極や正極と対向しない部位に金属リチウムが存在する負極を意味し、さらに、負極の正極と対向する部位に、きわめて微量のリチウムが存在している場合も含むものとする。

【0034】

負極が過剰量の金属リチウムを備えているため、負極の金属リチウムの充放電効率が100%よりも低い場合であっても、サイクルの進行にともなう電池の容量低下を抑制することができる。また、負極に電池内で金属リチウムを析出させた場合、被膜を薄く均一な厚さとすることができる。

【0035】

したがって、本発明を用いた場合には、予め正極と対向する部位に金属リチウムが存在する負極を用いて電池を組み立てた場合と異なり、充電時の金属リチウムの均一な析出を可能として、デンドライト状析出を抑制し、負極充放電効率およびサイクル寿命性能が優れた電池が得られる。

【0036】

さらに、本発明においては、電池組立て後の初回充電によって負極に金属リチウムが析出することとなるため、負極集電体と金属リチウムとの界面に金属リチウムの酸化被膜が存在しない状態の電池を製造することができる。したがって、電池の内部抵抗の増大を防止することができる。

【0037】

さらに、電気化学的に析出させた金属リチウムは粒子状となり非常に表面積が大きくなるため、初回充電の直後から高率充放電特性に優れた電池とすることができる。

【0038】

本発明による電池において、負極集電体の材質としては、銅、ニッケル、ステンレススチールなどを使用することができる。これらのうち、銅およびニッケルを用いた場合が、電子伝導性およびリチウムの均一析出性などにおいて特に優れている。また、負極集電体の形状は、孔のない箔以外に、エキスパンドメタル、パンチングメタル、発泡体、焼結式多孔体のいずれであってもよい。これらのう

ち、孔のない箔が、リチウムの均一析出性において特に優れている。

【0039】

本発明に使用するニッケル酸リチウムおよびリチウムマンガンスピネルとは、その成分中のリチウム、ニッケル、マンガンなどの一部が他の元素で置換された場合であっても、主成分が Li_xNiO_2 ($1 < x \leq 2$) または $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($1 < y \leq 2$) であるものはすべて含むものとする。例えば、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ($1 < x \leq 2$) および $\text{Li}_y\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ($1 < y \leq 2$) などは、本発明請求項記載のニッケル酸リチウムまたはリチウムマンガンスピネルに含まれる。本発明においては、このような置換の有無に関係なく同様の効果が得られる。

【0040】

本発明は、酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.5よりも大きく1以下であるニッケル酸リチウム、または酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.25よりも大きく0.5以下であるリチウムマンガンスピネルのうち少なくとも一つを含む正極を備える場合に有効であるが、電池のエネルギー密度および充放電サイクル寿命性能を考慮した場合、酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.65以上0.9以下であるニッケル酸リチウム、または酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.325以上0.45以下であるリチウムマンガンスピネルを用いた場合に特に有効である。

【0041】

なお、電気化学的に LiNiO_2 にリチウムを挿入する代わりに、 n -ブチルリチウムを含むヘキサン溶液中で LiNiO_2 粉末を攪拌して、化学的に LiNiO_2 にリチウムを挿入した活物質を使用することができる。このような電気化学反応を用いない、試薬を用いた化学還元によるリチウム挿入方法は、電気化学的な処理よりも簡便で量産に適用しやすいため、非常に優れた手法であるといえる。

【0042】

さらに、本発明においては、正極材料たるリチウムを吸蔵放出可能な化合物として、下記のを併用して用いてもよい。無機化合物としては、組成式 Li_xMO_2 、または $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ (ただし M は遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$)

で表される、複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化物を用いることができる。その具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 NiOOH 、 FeOOH 、 FeS 、 LiMnO_2 等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性高分子等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

【0043】

さらに、負極材料としては、金属リチウムのみを用いる場合に限定されるものではなく、下記の負極活物質と金属リチウムとを組み合わせ用いてもよい。 Al 、 Si 、 Pb 、 Sn 、 Zn 、 Cd 等とリチウムとの合金、スズ酸化物、 LiFe_2O_3 、 WO_2 、 MoO_2 等の遷移金属酸化物、グラファイト、低結晶性カーボン等の炭素質材料、 $\text{Li}_5(\text{Li}_3\text{N})$ 等の窒化リチウム又はこれらの混合物。また、これらの負極材料の形状は、球状、繊維状、塊状、鱗片状、針状のいずれであってもよい。本発明は、負極活物質として金属リチウムのみを用い、負極が金属リチウムおよびその他の活物質を備えない状態で電池を組み立て、注液後に負極上に金属リチウムを析出させた場合に最も効果的である。

【0044】

例えば、負極活物質としてグラファイトを用いた場合であっても、グラファイトの可逆容量を超える電気量を充放電した場合には金属リチウム活物質が併用されることとなる。この場合においても、グラファイトのみを単独で用いた場合よりも高エネルギー密度の電池とすることができる。

【0045】

本発明による電池は、正極にニッケル酸リチウムを備える場合には2V未満、リチウムマンガンスピネルを備える場合には3V未満にまで電池電圧が低下する前に放電を打ち切る使用法において特に有効である。このような電圧で放電を打ち切ることによって正極活物質の低電位側のプラトーでの放電を抑制し、充放電サイクル寿命の低下を抑制することができる。

【0046】

また、本発明においては、有孔性高分子電解質を用いることが有効である。有孔性高分子電解質とは、孔以外の部分がイオン伝導性を有する、有孔性の高分子である。本発明における電池においては、最初に正極が備える過剰なりチウムをリザーブとして負極へ移動させるために充電をおこなう必要がある。この充電開始する前には、負極には粒子状の金属リチウムが存在せず反応表面積が小さいため、電流密度が高くなって分極が大きくなり、金属リチウムがデンドライト状に析出しやすくなる。充電電流を小さくすることによってリチウムのデンドライト析出は防ぐことができるが、充電に時間がかかるために、効率よく電池を量産することができなくなるという問題点が生じる。

【0047】

有孔性高分子電解質を正・負極間に用いた場合には、高分子電解質の孔中の電解液部分のみでなく、高分子自体がリチウムイオン伝導性を有するため、正・負極間のイオン拡散係数が大きくなる。したがって、正・負極間のイオン濃度勾配が小さくなり、濃度分極が抑制されてリチウムがデンドライト状に析出しにくくなる。したがって、有孔性高分子電解質を用いることによって、負極にデンドライトが析出することなく初回充電時の電流を大きくすることができ、効率よく電池を量産することができるようになる。有孔性高分子電解質の多孔度は10%から90%が望ましく、その孔径は0.003 μm 以上10 μm 以下であることが好ましい。

【0048】

本発明による電池においては、有孔性高分子電解質に用いる高分子材質としては、次のような高分子を単独であるいは混合して用いてもよい：ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴムおよびこれらの誘導体。また、上記高分子を構成する各種モノマーを共重合させた高分子を用いてもよい。

【0049】

また、本発明は、電解液がハロゲン化水素を含む場合に特に有効である。電解液にハロゲン化水素を添加することによって、充電によって負極集電体上に析出させた金属リチウムに非常に薄く均一な厚さのハロゲン化リチウムの被膜が形成するため、充放電時の電流分布が非常に均一となり、負極の充放電効率が優れ、サイクル寿命性能に優れる電池とすることができる。電解液中のハロゲン化水素濃度としては、0.1～10 mMが好ましい。ハロゲン化水素が、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素のいずれの場合においても効果的である。

【0050】

また、本発明は、電解液が上記ハロゲン化水素を含む錯体を含む場合に特に効果的である。この場合には、電解液中のハロゲン化水素が電極との化学反応によって消費された場合であっても、解離平衡にしたがって錯体中のハロゲン化水素が解離するために、常に電解液中の遊離のハロゲン化水素量が一定に保たれる。電解液中のハロゲン化水素を含む錯体の濃度は、0.1～50 mMが好ましい。

【0051】

錯体を含むハロゲン化水素が、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素のいずれの場合においても効果的である。ハロゲン化水素を含む錯体としては、テトラアルキルアンモニウム塩のハロゲン化水素錯体が非水電解液に溶解しやすいために特に効果的である。テトラアルキルアンモニウム塩のハロゲン化水素錯体としては、テトラエチルアンモニウムフルオライドのハロゲン化水素錯体が特に効果的である。具体的には、 $(C_2H_5)_4N^+F^-(HF)_4$ や、エチル基の代わりにメチル基またはプロピル基などを有するアンモニウム塩錯体であってもよく、また、配位するハロゲン化水素はフッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素のいずれであってもよい。また、錯体に配位するハロゲン化水素の数は4個である必要はなく、1～4のあいだのいずれの数であってもよい。

【0052】

本発明になる非水電解質電池の短絡防止膜としては、有孔性高分子電解質以外に、絶縁性のポリオレフィン微多孔膜を用いてもよい。また、絶縁性の微多孔膜と高分子固体電解質等を組み合わせて使用してもよい。

【0053】

本発明は、正・負極間に炭素粒子またはリチウムと合金を形成する錫、アルミニウム、珪素などの粒子を備えた膜を備えることによって、負極から微粉状のリチウムが正極に向かって成長した場合においても、粒子がリチウムを吸蔵するため短絡を防止することができ、さらに充放電サイクル寿命を向上させることができる。

【0054】

本発明による電池においては、電解液溶媒として、次の溶媒を使用してもよい：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒およびこれらの混合物。

【0055】

また、非水系電解液に含有させるリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiSCN 、 LiI 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3CO_2 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ および $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ などの塩もしくはこれらの混合物でもよい。等のリチウム塩およびこれらの混合物を用いてもよい。また、イオン伝導性高分子中と非水系電解液中で異なる塩を用いてもよい。

【0056】

また、本発明においては、複数枚の正極および負極を重ね合わせた構造としてもよいし、正極または負極の枚数が1枚である積層体であってもよく、また、正極および負極を重ねて巻いた構造であってもよい。これらのうち、複数枚の正極および負極を重ねて積層した構造が、エネルギー密度、および電極を均一に圧迫でき充放電時のリチウムの被膜剥離を抑制できるという点において優れている。

【0057】

また、本発明においては、電池ケースとしては角形や円筒形、また、シート状材質を封筒状に加工したものや、アルミニウムなどの金属シートを樹脂被覆したシートを成型加工したものであってもよい。電池ケースの材質としては、アルミニウム以外に、鉄であってもよく、アルミニウム等の金属箔を樹脂被覆したシートであってもよい。

【0058】

これらのうち、角形の電池ケースを用いた場合に、電極を均一に圧迫でき充放電時のリチウムの被膜剥離を抑制できるという点において優れている。また、電池ケースの材質として、アルミニウムを用いて電池ケースを正極端子とした場合に、電池ケースへのリチウムの析出を抑制することができるという点において優れている。

【0059】

【実施例】

以下、本発明の好適な実施例を用いて説明する。

【0060】

【実施例1】

正極活物質としての LiNiO_2 70 wt %、導電材としてのアセチレンブラック 6 wt %、結着材としてのポリビニリデンフルオライド (PVdF) 9 wt %、および結着材を溶解する溶剤としての n -メチルピロリドン (NMP) 15 wt % を混合したものを、幅 20 mm、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に塗布し、 150°C で乾燥して NMP を蒸発させた。以上の操作をアルミニウム箔の両面におこなった後にプレスをして正極とした。

【0061】

このようにして製作した正極を、体積比 1 : 1 のエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との混合溶媒に $1\text{mol}/\text{dm}^3$ の LiPF_6 を溶解させた電解液中で、金属リチウム電極を対極として、活物質の組成が $\text{Li}_{1.2}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1.4}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1.6}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1.8}\text{NiO}_2$ および Li_2NiO_2 となるまで放電して 5 種類の正極を製作した。これらの正極は、DEC 中に浸漬して洗浄した後に乾燥した。

【0062】

厚さ $10\ \mu\text{m}$ 、幅 $21\ \text{mm}$ の銅箔を負極集電体とし、これをそのまま負極として用いた。

【0063】

上記のようにして製作した正極および負極は、角形ケースに収まる大きさで、活物質層が長方形となるように切断した。ただし、正極および負極は、リードをとるための、集電体のアルミニウム箔または銅箔の耳を有する形状とした。厚さ $25\ \mu\text{m}$ 、孔径約 $1\ \mu\text{m}$ の P V d F の多孔膜を正・負極間の短絡防止膜として用い、これを長方形の袋に加工して、銅箔集電体からなる負極をこの袋の中に挿入した。

【0064】

このようにして製作した複数枚の負極と、複数枚の正極とを交互に重ねて、正・負極のそれぞれのリードを超音波溶着によって接続した。このようにして製作した正・負極の積層体を高さ $47.0\ \text{mm}$ 、幅 $22.2\ \text{mm}$ 、厚さ $7.0\ \text{mm}$ の角形のアルミニウムケース中に挿入した。電池ケースを正極端子とし、正・負極積層体の端に位置する正極と電池ケースとを接触させることによって導通をとった。さらに、電池ケースの蓋に位置する負極端子に、負極リードを超音波溶着した後、レーザー溶接によって蓋を電池ケースに取り付けた。

【0065】

EC と DEC とを体積比率 $1:1$ で混合し、 $1\ \text{mol/dm}^3$ の LiPF_6 を加え、さらに HF 錯体である $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF}(\text{HF})_4$ を $5\ \text{mM}$ の濃度で添加した電解液を、電池ケースに開けた直径 $1\ \text{mm}$ の注液口から注液した後、この注液口をレーザー溶接封口によって塞いだ。

【0066】

正・負極間に用いた多孔性の P V d F 製短絡防止膜は、電解液で膨潤して、孔中の電解液のみでなく、高分子部分もイオン伝導性を示す有孔性高分子電解質となった。上記アルミニウムケースには溝を掘り（いわゆる非復帰式の安全弁）、電池の内圧が上昇するとその溝の部分に亀裂が生じて電池内部のガスが放出されるようにし、電池ケースが破裂しないようにした。

【0067】

以上のようにして、正極活物質として $\text{Li}_{1.2}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1.4}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1.6}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1.8}\text{NiO}_2$ および Li_2NiO_2 を備えた、本発明による電池（A）、（B）、（C）、（D）および（E）を製作した。これらの電池においては、ニッケル酸リチウムにおける酸素原子数に対するリチウム原子数の比が、それぞれ0.6、0.7、0.8、0.9および1となっている。

【0068】

なお、これらの電池においては、充電によって負極に析出される金属リチウムの厚さが異なる。したがって、その厚さの差に相当するアルミニウム箔を電池ケース内に挿入して、電極にかかる圧迫力が同程度となるようにした。これらの電池は90mAの電流で4.3Vまで充電した後、4.3Vの定電圧で5時間充電した。電解液の注液から充電開始までの時間は1時間以内とした。完成した電池の容量は、約900mAhである。なお、電池の組立作業は、金属リチウムの取り扱いも含めて、露点マイナス50度以下の乾燥した空気中でおこなった。

【0069】

また、予め正極を電解液中で放電せず、活物質が LiNiO_2 のまま電池を組み立てたこと以外は本発明による電池（A）、（B）、（C）、（D）および（E）と同様にして、従来から公知である比較電池（F）を製作した。

【0070】

さらに、負極集電体である銅箔の両面に厚さ20 μm の金属リチウム箔を貼り合わせて電池を組み立てたこと以外は、比較電池（F）と同様にして、従来から公知である比較電池（G）を製作した。

【0071】

なお、比較電池（G）は、4.3Vまで電池を充電した後に負極が備える金属リチウム量が本発明による電池（C）と計算上同じとなる。これらの比較電池（F）および（G）においては、ニッケル酸リチウムにおける酸素原子数に対するリチウム原子数の比を0.5とした。

【0072】

上記のようにして製作した本発明による電池（A）、（B）、（C）、（D）

および（E）および比較電池（F）および（G）を用いて、450mAhで3.1Vに達するまでの放電と、450mAhで4.3Vに達するまでの充電および4.3Vでの3時間の充電とを1サイクルとして100サイクルの寿命試験をおこなった。その結果を図1に示す。

【0073】

図1から、本発明による電池（A）、（B）、（C）、（D）および（E）は、比較電池（F）および（G）と比較して著しく充放電サイクル寿命性能に優れることがわかった。本発明による電池が比較電池（F）よりも寿命性能において優れる理由は、比較電池（F）においては負極に金属リチウムのリザーブが存在しないために負極の充放電効率の不足が放電容量の低下に直結するのに対し、本発明電池においては、電池組立時に正極活物質に充填された過剰リチウムが電池の充電によって負極上に金属リチウムとして析出し、放電リザーブとして機能したためである。

【0074】

また、本発明電池（C）と比較電池（G）とを比較すると、これらの電池は初回充電後に負極上に存在する金属リチウムの放電リザーブ量が同じであるにもかかわらず、本発明電池の方が著しくサイクル寿命性能に優れる結果となった。

【0075】

これらの寿命試験後の電池を解体した結果、比較電池（G）においては負極上に多量のデンドライト状の金属リチウムが存在していたのに対し、本発明による電池（C）においては、金属リチウム負極は均一に析出しており、デンドライト状のリチウムは存在しなかった。

【0076】

これは、比較電池（G）においては、空気中での取り扱いにおいて、厚い酸化被膜が不均一な厚さで形成された金属リチウムが負極に用いられたため、充電時に皮膜の薄い部分に集中的にリチウムが析出してデンドライトとなり、十分な負極の充放電効率を得られなかったためであると思われる。

【0077】

一方、本発明による電池（C）においては、負極集電体である銅箔上に、充電

によって直接金属リチウムを析出させたために、負極には厚く不均一なリチウムの被膜が存在せず、結果として負極への均一なリチウムの析出および優れた負極の充放電効率が得られたものと考えられる。

【0078】

また、正極活物質として、 LiNiO_2 の代わりに、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.2$) を、コバルトへの置換量をさまざまな値で変化させて上記と同様の試験をおこなった結果、 LiNiO_2 の場合と全く同様の結果が得られた。

【0079】

〔実施例2〕

正極活物質として LiNiO_2 の代わりに LiMn_2O_4 を用いたこと以外は、実施例1における本発明による電池(A)、(B)、(C)、(D)および(E)および比較電池(F)および(G)と同様にして、本発明による電池(H)、(I)、(J)、(K)および(L)および比較電池(M)および(N)を製作した。

【0080】

本発明による電池(H)、(I)、(J)、(K)および(L)における、リチウムマンガンスピネル中の酸素原子数に対するリチウム原子数の比は、順に0.3、0.35、0.4、0.45、0.5である。また、比較電池(M)および(N)における、リチウムマンガンスピネル中の酸素原子数に対するリチウム原子数の比は、0.25であり、電池(M)は負極に金属リチウム箔を貼り付けていないのに対し、電池(N)は負極に金属リチウム箔を貼り付けて電池を組み立てた。これらの電池の設計容量は、約600mAhであった。

【0081】

これらの電池を用いて、実施例1と同様の充放電サイクル試験をおこなった結果を図2に示す。図2から、本発明による電池(H)、(I)、(J)、(K)および(L)は、比較電池(M)および(N)と比較して著しく充放電サイクル寿命性能に優れることがわかった。

【0082】

正極活物質として LiMn_2O_4 を用いた場合においても LiNiO_2 を用いた

場合と同様の原理が働いたために、本発明による電池が比較電池よりも寿命性能に優れるものと理解される。

【 0 0 8 3 】

また、正極活物質として、 LiMn_2O_4 の代わりに、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$) を、ニッケルへの置換量をさまざまな値で変化させて上記と同様の試験をおこなった結果、 LiMn_2O_4 の場合と全く同様の結果が得られた。

【 0 0 8 4 】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明を用いることによって、充放電サイクルに伴う電池の容量低下を抑制するために、リチウム負極容量を正極容量に対して過剰となるように電池を製造した場合においても、負極金属リチウム上への厚さが不均一で厚い被膜の形成を抑制し、かつ負極金属リチウムと負極集電体との間の電気抵抗を低く抑えることによって電池の内部抵抗が低く抑えられた、負極の充放電効率が高くサイクル寿命性能に優れる電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

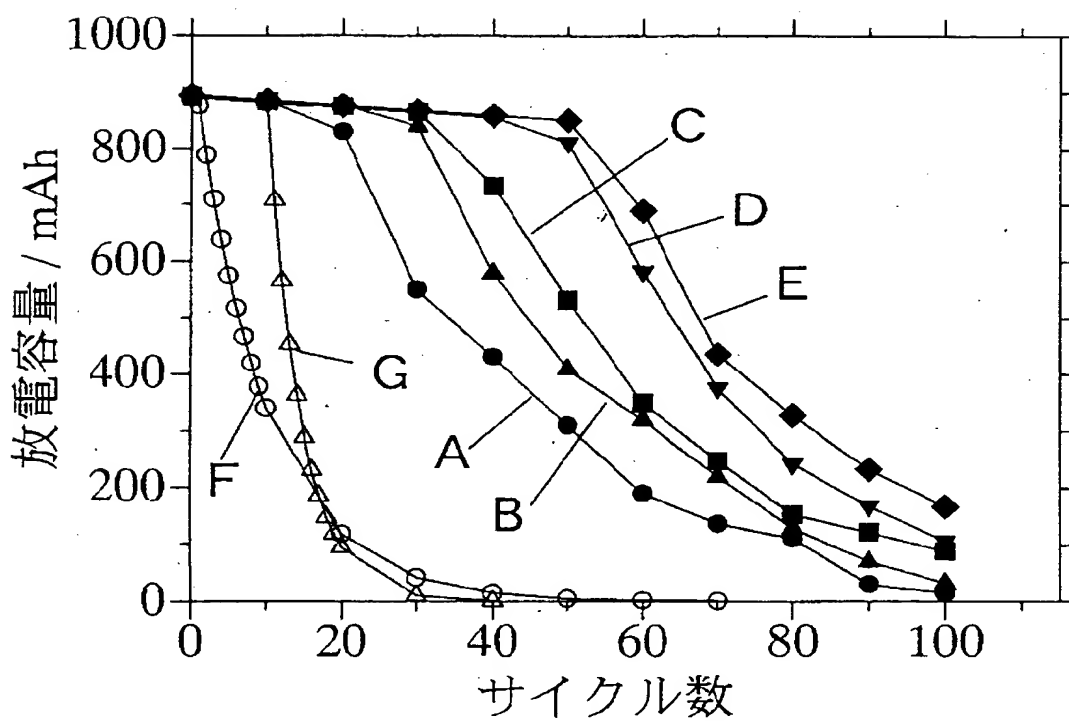
【図 1】 本発明になる非水電解質電池と比較電池の充放電サイクル性能を示す図。

【図 2】 本発明になる非水電解質電池と比較電池の充放電サイクル性能を示す図。

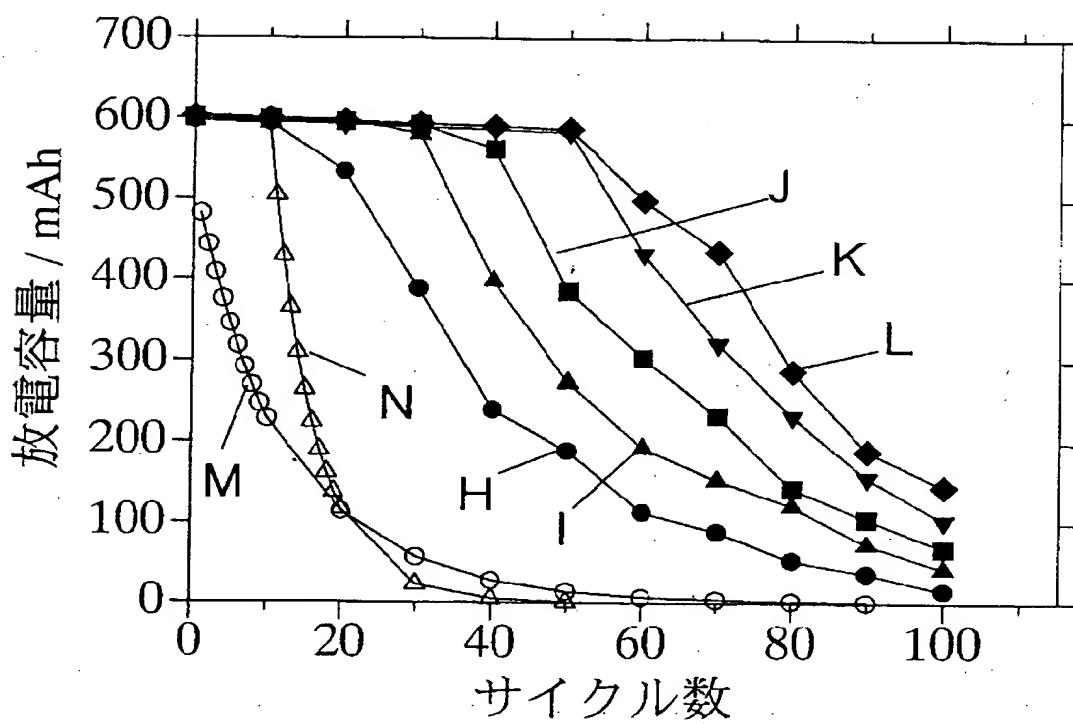
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負極の充放電効率が高く、サイクル寿命性能に優れた、負極活物質に金属リチウムを用いた非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 負極活物質として金属リチウムを用いる非水電解質電池において、電池組立て時に、酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.5よりも大きく1以下であるニッケル酸リチウム、または酸素原子数に対するリチウム原子数の比が0.25よりも大きく0.5以下であるリチウムマンガンスピネルのうち少なくとも一つを含む正極と、前記正極と対向する部位に金属リチウムが存在しない負極を備える。

【選択図】 図1

特2000-373857

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-373857
受付番号	50001583941
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年12月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年12月 8日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004282]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

氏 名 日本電池株式会社